

GLASS FIBER WOVEN CLOTH FOR PRINTED WIRING BOARD AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP7226571
Publication date: 1995-08-22
Inventor: ENAMI TOSHIO
Applicant: UNITIKA LTD
Classification:
- international: H05K1/03; C03C25/02; D03D1/00; D06M13/513
- european:
Application number: JP19940037823 19940209
Priority number(s):

Abstract of JP7226571

PURPOSE: To reduce the change ratio of longitudinal and latitudinal dimension and its difference at the time of working into a printed board, by satisfying a specified relation about longitudinal woven contraction, latitudinal woven contraction, longitudinal density, and latitudinal density.

CONSTITUTION: A single yarn formed by bundling 100-500 filaments having a diameter of 5-8μm is used for longitudinal and latitudinal yarns, which are woven and subjected to finish processing as woven cloth for a printed wiring board, whose longitudinal woven contraction $x(\%)$, latitudinal woven contraction $y(\%)$, longitudinal density A (yarns/25mm) and latitudinal density B (yarns/25mm) are made to enable satisfying the relation $1.05 \leq Z = (1+x/100)XA / [(1+y/100)XB] \leq 1.20$. Thereby the absolute value of the maximum change ratio of longitudinal and latitudinal dimension at the time of molding process such as printed wiring board working can be made small, and its difference also can be reduced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-226571

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/03		G 7011-4E		
C 0 3 C 25/02		Q		
D 0 3 D 1/00		A		
D 0 6 M 13/513				

D 0 6 M 13/ 50

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-37823

(22) 出願日 平成6年(1994)2月9日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 江南 俊夫

岐阜県不破郡垂井町2210

(54) 【発明の名称】 プリント配線板用ガラス繊維織布及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 プリント配線板の基板成形、プリント配線加工等における最大寸法変化率が小さく且つ経、緯の寸法変化率の差が小さいプリント配線板用ガラス繊維織布及びその製造法を提供する。

【構成】 直径 $5\mu\text{m}$ ～ $8\mu\text{m}$ のフィラメントが100本～500本集束されてなる単糸を経緯系に用いた織布において、経織縮み、緯織縮み、経密度及び緯密度が所定の関係を満たすプリント配線板用ガラス繊維織布及び上記単糸を経緯系に用いて、経密度／緯密度の比が0.8～1.3のガラス繊維織布を製織し、この織布をカップリング剤処理加工する際に、その織布を幅当たり10～60kgの張力下に調節して行い、この表面処理加工の前、中あるいは後に、超波動によって開繊処理を行うプリント配線板用ガラス繊維織布の製造法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 直径5 μm ～8 μm のフィラメントが100本～500本集束されてなる単糸を経緯糸に用いた織布において、経織縮み x (%)、緯織縮み y (%)、経密*

$$1.05 \leq Z = (1 + x/100) \times A / [(1 + y/100) \times B] \leq 1.20 \quad [1]$$

【請求項2】 直径5 μm ～8 μm のフィラメントが100本～500本集束されてなる単糸を経緯糸に用いて、経密度／緯密度の比が0.8～1.3のガラス繊維織布を製織し、この織布を水性媒体あるいは水溶液中においてカップリング剤処理等の表面処理加工する際に、その織布を幅当たり10～60kgの張力下に調節して行い、しかも、この表面処理加工の前、中あるいは後に、水性媒体中で織布に対して波状的に貫通する超波動によって開織処理を行うことを特徴とするプリント配線板用ガラス繊維織布の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板用ガラス繊維織布及びその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、プリント配線板の補強材として基板成形、プリント配線加工等の成形加工時における経方向と緯方向の寸法変化の差が少ないプリント配線板用ガラス繊維織布及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、プリント配線板に使用される積層板は、Eガラス長繊維糸を経緯糸として用いて製織された織布にエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸させ、半硬化状態のプリプレグを作成し、このプリプレグを所定の枚数を重ね両側を銅箔で挟み込みプレス機により加压加熱成形することにより得られる。この積層板を用い※30

$$1.05 \leq Z = (1 + x/100) \times A / [(1 + y/100) \times B] \leq 1.20 \quad [1]$$

また、直径5 μm ～8 μm のフィラメントが100本～500本集束されてなる単糸を経緯糸に用いて、経密度／緯密度の比が0.8～1.3のガラス繊維織布を製織し、この織布を水性媒体あるいは水溶液中においてカップリング剤処理等の表面処理加工する際に、その織布を幅当たり10～60kgの張力下に調節して行い、しかも、この表面処理加工の前、中あるいは後に、水性媒体中で織布に対して波状的に貫通する超波動によって開織処理を行うことを特徴とするプリント配線板用ガラス繊維織布の製造法を要旨とするものである。

【0005】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のプリント配線板用ガラス繊維織布の経糸緯糸には、各種Eガラス長繊維を使用しうるが、プリント配線板用とし★

$$1.05 \leq Z = (1 + x/100) \times A / [(1 + y/100) \times B] \leq 1.20 \quad [1]$$

経緯の寸法変化がそれぞれ小さく、また経緯の変化の差が小さい本発明のプリント配線板用織布が得られたことになる。ここで織縮みとは、日本工業規格JIS L-1098「一般織物試験方法」に規定された織縮みである。織布は断片織機等を用いて得られる平織が好適に採用され

2

*度A(本/25mm)及び緯密度B(本/25mm)が下記の式[1]の関係を満たすことを特徴とするプリント配線板用ガラス繊維織布。

※て配線板は製造されるが、エッチング工程、アルカリ洗浄、ハンダリフロー工程等において積層板の経緯の寸法変化が発生する。この寸法変化は部品の自動挿入を困難にし、さらに回路の欠線、短絡といった原因にもなっていた。そのため寸法変化を小さくするために織物の経緯糸の打ち込み本数を試行錯誤的に変化させて寸法変化率の差が小さい織り構造のガラス繊維織布を作成していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、プリント配線板に加工した際の経緯の寸法変化率が小さく、かつその差が小さいプリント配線板用ガラス繊維織布を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明者らは、プリント配線板の基材となるガラス繊維織布が特定の織り構造を有したとき本発明の目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、直径5 μm ～8 μm のフィラメントが100本～500本集束されてなる単糸を経緯糸に用いた織布において、経織縮み x (%)、緯織縮み y (%)、経密度A(本/25mm)及び緯密度B(本/25mm)が下記の式[1]の関係を満たすことを特徴とするプリント配線板用ガラス繊維織布を要旨とするものであり、

★ては、直径5 μm ～8 μm のフィラメントが100本～500本集束されてなる単糸が本発明の効果を有効に発現する。この範囲に属する単糸のうちで、特に日本工業規格JIS R-3413「ガラス糸」に記載されているECDE150-1/0、ECDE75-1/0、ECE225-1/0等の単糸が好適な例として挙げられる。

【0006】本発明のプリント配線板用ガラス繊維織布とは、上記のガラス長繊維糸を経緯糸に用いて製織し、仕上処理加工されたプリント配線板用織布(処理クロス)であって、この織布において、経織縮み x (%)、緯織縮み y (%)、経密度A(本/25mm)、緯密度B(本/25mm)の間に下記の式[1]にて表された関係が成立するとき、

【0007】上記した本発明のプリント配線板用ガラス繊維織布を製造するには、上記のガラス長繊維糸を経緯糸に用いて経密度／緯密度の比が0.8～1.3の範囲に入る織構造の織布を製織し、この織布をカップリング剤処

理等の水性媒体あるいは水溶液中における表面処理加工する際に、その織布を幅当たり10~60kgの張力下に調節して行い、次いで特公昭36-15747号公報に開示されている開織処理方法、すなわち、水性媒体中での布帛に対して波状的に貫通する超波動によってもたらされる開織効果を利用した開織処理方法を用いることによって経糸、緯糸の織縮みが上記範囲内に制御され、本発明の効果が得られる。このような開織は、表面処理加工中あるいはその以前に施しても同様の効果が得られる。この際の開織の目安としては、クロス通気度(単位 $\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)が処理前の20~40%の範囲に低下してなる織構造体の開織形態を採用するのが好ましい。

【0008】従来の製織のように、上記表面処理加工の際に張力調節を全く行わなかったり、また、調節した場合でも、上記範囲外で行った場合あるいは開織処理加工を伴わなかった場合には、本発明のような経糸緯糸の最大寸法変化率及び経糸緯糸の寸法変化の差が小さいプリント配線板は得られなくなる。一方、表面処理加工の際に織布の張力制御は行いが、しかし、開織処理加工は行わない場合には、本発明の効果が得られることもあるが、再現性が良くないので、張力制御と開織処理とを併用する方が好ましい。

【0009】カップリング剤処理加工に使用されるカップリング剤としては、シランカップリング剤、なかんずく、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -(N -ベンジル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -(N -ベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -(N -ビニルベンジル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -(N -ベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 N - β -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等が好適に使用し得る。

【0010】前記シランカップリング剤は、通常、水を主成分とする水溶液又は水性媒体中に溶解又は分散させて使用される。この際、ガラス繊維織物に対するシランカップリング剤の付着量は、ガラス繊維織物に対して0.01~0.5重量%にするのが好ましい。必要に応じ、上記水溶液又は水性媒体中にPH調節剤、カップリング剤分散性向上剤等の添加剤を配合することも有効である。表面処理加工としては、上記カップリング剤処理加工以外に、高分子水性エマルジョンによる表面被覆処理加工とか水、有機・無機水溶液等によるエッチング処理加工等の水、水蒸気、水溶液、水性媒体による各種の表面処理加工が含まれる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

経緯糸として、フィラメント径 $7\mu\text{m}$ 、糸番手22.5texの単糸(JIS規格ECE225-1/0)を200本束ねたEガラス繊維糸を用いて織り密度; 経密度A 65本/25mm、緯密度B 60本/25mmの平織を製織した。得られた織布をヒートクリーニングした後、シランカップリング剤による表面処理加工を行った。この際、この織布は幅当り30kg重の張力下にシランカップリング剤として、 N - β -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製; SZ-6032)を0.5重量%含む3%酢酸水溶液に含浸し、マングルを用いてピックアップ量が30重量%になるように搾液した後、130℃で7分間加熱乾燥した。次いで、特公昭36-15747号公報記載の開織処理方法を用いてクロスの通気性が処理前の40%になるように開織処理を行い、130℃で7分間加熱乾燥して、本発明のガラス繊維織布(処理クロス)を調製した。本ガラス繊維織布は経織縮み x 0.88%、緯織縮み y 0.98%、通気性 $10\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

【0012】実施例2

実施例1と同様のEガラス繊維糸を用いて織り密度; 経密度A 62本/25mm、緯密度B 56本/25mmの平織を製織した。得られた織布を実施例1と同様に、ヒートクリーニング、シランカップリング剤処理及び開織処理を行い、本発明のガラス繊維織布(処理クロス)を調製した。本ガラス繊維織布は経織縮み x 0.69%、緯織縮み y 0.97%、通気性 $15\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

【0013】実施例3

実施例1と同様のEガラス繊維糸を用いて織り密度; 経密度A 59本/25mm、緯密度B 51本/25mmの平織を製織した。得られた織布を実施例1と同様に、ヒートクリーニングを行い、シランカップリング剤処理を織布の幅当り張力が40kgと変更した以外は実施例1と同様に処理し、さらに実施例1と同様に開織処理を行い、本発明のガラス繊維織布(処理クロス)を調製した。本ガラス繊維織布は経織縮み x 0.58%、緯織縮み y 0.80%、通気性 $16\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

【0014】実施例4

経緯糸として、フィラメント径 $6\mu\text{m}$ 、糸番手33.7texの単糸(JIS規格ECDE150-1/0)を400本束ねたEガラス繊維糸を用いて織り密度; 経密度A 60本/25mm、緯密度B 50本/25mmの平織を製織した。得られた織布を実施例3と同様に、ヒートクリーニング、シランカップリング剤処理及び開織処理を行い、本発明のガラス繊維織布(処理クロス)を調製した。本ガラス繊維織布は経織縮み x 1.58%、緯織縮み y 1.39%、通気性 $10\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

5

$\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

【0015】実施例5

経緯糸として、フィラメント径 $7\mu\text{m}$ 、糸番手45.0texの単糸（JIS規格ECE110-1/0）を400本束ねたEガラス繊維糸を用いて織り密度；経密度A 48本/25mm、緯密度B 41本/25mmの平織を製織した。得られた織布を実施例3と同様に、ヒートクリーニング、シランカップリング剤処理及び開織処理を行い、本発明のガラス繊維織布（処理クロス）を調製した。本ガラス繊維織布は経織縮み x 1.34%、緯織縮み y 0.78%、通気性 $9\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

【0016】上記の実施例1～5にて調製されたガラス繊維織布に臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂エポコート5045（油化シェルエポキシ社製）100部に硬化剤*

6

*としてのジシアンジアミド4.0部、BDMA（N-ベンジルジメチルアミン）0.15部、N,N-ジメチルフォルムアミド、メチルセロソルブ、メチルエチルケトン1:1:1混合溶剤60部を配合したエポキシ樹脂ワニスを塗布し、樹脂分が42重量%になるようにマングルにて搾液し、硬化時間が120秒になるように加熱乾燥した。このようにして得たプリプレグを4枚重ね合わせ、最外層すなわち両表面に銅箔をそれぞれ各1枚配置し、温度170℃、圧力40kg/cm²、加熱時間90分の条件で積層形成し、両面銅張積層板を作成した。さらにJIS C-6481に従って170℃で30分加熱処理後の寸法変化率を測定した。かくして得られた測定結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
密度 (本/25mm)	経	65	62	59	60	48
	緯	60	56	51	50	41
織縮み (%)	経	0.88	0.69	0.58	1.58	1.34
	緯	0.98	0.97	0.80	1.39	0.78
式[1]のZ値		1.082	1.104	1.154	1.200	1.177
加熱処理後の 寸法変化率 (%)	経	-0.028	-0.024	-0.014	0.005	-0.028
	緯	-0.026	-0.024	-0.019	-0.001	-0.026

【0018】比較例1

経緯糸として、フィラメント径 $7\mu\text{m}$ 、糸番手22.5texの単糸（JIS規格ECE225-1/0）を200本束ねたEガラス繊維糸を用いて織り密度；経密度A 60本/25mm、緯密度B 65本/25mmの平織を製織した。得られた織布を実施例1と同様に、ヒートクリーニングを行い、シランカップリング剤処理を、張力制御はしないがその他の点では実施例1と同様に、開織処理を行うことなく加熱乾燥して、従来型の未開織処理ガラス繊維織布（処理クロス）を調製した。本ガラス繊維織布は経織縮み x 0.60%、緯織縮み y 1.38%、通気性 $25\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

【0019】比較例2

比較例1と同様のEガラス繊維糸を用いて、織り密度；経密度A 65本/25mm、緯密度B 51本/25mmの平織を

製織した。得られた織布を比較例1と同様に、ヒートクリーニング及びシランカップリング剤処理を行い、従来型の未開織処理ガラス繊維織布（処理クロス）を調製した。本ガラス繊維織布は経織縮み x 0.77%、緯織縮み y 0.71%、通気性 $29\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

【0020】比較例3

比較例1と同様のEガラス繊維糸を用いて、織り密度；経密度A 59本/25mm、緯密度B 71本/25mmの平織を製織した。得られた織布を比較例1と同様に、ヒートクリーニング及びシランカップリング剤処理を行い、従来型の未開織処理ガラス繊維織布（処理クロス）を調製した。本ガラス繊維織布は経織縮み x 0.59%、緯織縮み y 1.48%、通気性 $20\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

【0021】比較例4

比較例1と同様のEガラス繊維糸を用いて、織り密度；経密度A 59 本/25mm、緯密度B 57 本/25mmの平織を製織した。得られた織布を比較例1と同様に、ヒートクリーニング及びシランカップリング剤処理を行い、従来型の未開織処理ガラス繊維織布（処理クロス）を調製した。本ガラス繊維織布は経織縮み x 0.57 %、緯織縮み y 1.02 %、通気性 $20\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

【0022】比較例5

実施例4にて得られた織布を実施例4と同様に、ヒートクリーニングを行い、シランカップリング剤処理を、張*

*力制御はしないがその他の点では実施例4と同様に行い、実施例4と同様に開織処理して、従来型の開織処理ガラス繊維織布（処理クロス）を調製した。本ガラス繊維織布は経織縮み x 1.85 %、緯織縮み y 0.93 %、通気性 $25\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の特性を有する織布であった。

【0023】上記の比較例1～5にて調製されたガラス繊維織布について実施例1～5と同様にエポキシ樹脂含浸、積層成形して両面銅張積層板を作成し、JIS C-6481に従って、170℃で30分加熱処理後の寸法変化率を測定した。かくして得られた測定結果を表2に示す。

【0024】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
密度 (本/25mm)	経	60	65	59	59	60
	緯	65	51	71	57	50
織縮み (%)	経	0.60	0.77	0.59	0.57	1.85
	緯	1.98	0.71	1.48	1.02	0.93
式【1】のZ値		0.916	1.275	0.823	1.030	1.211
加熱処理後の 寸法変化率 (%)	経	-0.031	-0.027	-0.033	-0.026	-0.021
	緯	-0.012	-0.047	-0.004	-0.016	-0.049

【0025】本発明のガラス繊維織布を用いて積層成形された両面銅張積層板は、上記表1及び表2の実施例と比較例との対比より明らかなように、従来品に比べて経緯の最大寸法変化率の絶対値が小さく、経緯両繊維軸方向間の寸法変化率の差も小さいことが判明した。

【0026】

【発明の効果】本発明のプリント配線板用ガラス繊維織布は、プリント配線板の補強材として使用したときに、従来品に比較して基板成形、プリント配線加工等の成形加工時における経緯の最大寸法変化率の絶対値が小さ

く、経方向と緯方向の寸法変化の差が極めて少ない素材であり、したがって、本発明のプリント配線板用ガラス繊維織布を用いてプリント配線板を作成すれば、回路パターンのネガ作成時やスルーホール穴あけ工程時のスケールファクターの補正作業やあるいは搭載部品の自動装着に際して、高度な技術なしでも容易且つ高精度に操作ができる。また、本発明のプリント配線板用ガラス繊維織布の製造法は、極めて実用的に容易で、普及し易い方法を採用しており、しかも製品の品質も安定しているので経済的に優れた製造法といえる。